

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073359

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C08G 59/30
G02B 6/255

(21)Application number : 04-248914

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 26.08.1992

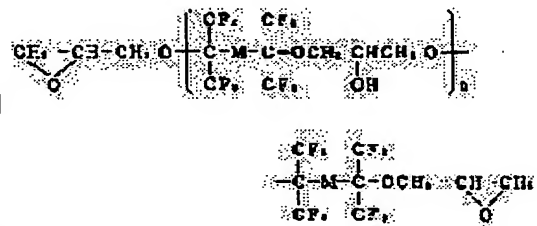
(72)Inventor : MURATA NORIO
MARUNO TORU
NISHI SHIRO

(54) REFRACTIVE-INDEX MATCHED PRECISION ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a refractive index-matched precision adhesive identical in refractive index with quartz glass and low in shrinkage factor and linear expansion coefficient by blending a specific fluorine-contg. epoxy compd. with a quartz powder and a curing agent.

CONSTITUTION: A fluorine-contg. epoxy compd. of formula I (wherein M is a group of formula II; and (n) is 0 or an arbitrary positive no.) is blended with a quartz powder and a curing agent. The foregoing formulation may further be admixed with a fluorine-free epoxy compd. and a reactive diluent. Usable quartz powders include a high-purity fused quartz powder, a high-purity crystalline quartz powder, and a synthetic quartz glass powder. Usable reactive diluents include various monoepoxides and diepoxides. Usable curing agents include amine curing agents, acid anhydride curing agents, and imidazole curing agents. Usable fluorine-free epoxy compds. include general-purpose bisphenol A epoxy and alicyclic epoxy compds.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73359

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J FM	8830-4 J		
C 0 8 G 59/30	NHR	8416-4 J		
G 0 2 B 6/255		7139-2K	G 0 2 B 6/ 24	3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-248914

(22)出願日 平成4年(1992)8月26日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 村田 則夫

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 丸野 透

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 西 史郎

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54)【発明の名称】 屈折率整合精密接着剤

(57)【要約】

【目的】 石英ガラスと同じ屈折率を有し、かつ、低収縮率と低線膨張率の屈折率整合精密接着剤を提供する。

【構成】 一般式(化3)：

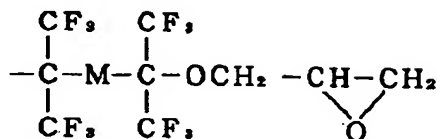
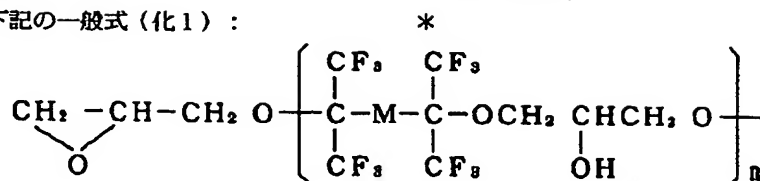
【化3】 $Y-O-[-C(CF_3)_2-M-C(CF_3)_2-OCH_2CH(OH)CH_2-O-]_n-C(CF_3)_2-M-C(CF_3)_2-O-Y$

(Yはグリシジル基、Mはシクロヘキシレン基、nは0又は任意の正数を示す)で表されるフッ素を含有するエポキシ系化合物、石英粉末及び硬化剤を含む屈折率整合精密接着剤。その他、特にフッ素を含有しないエポキシ系化合物、及び反応性希釈剤を含有していてもよい。

【特許請求の範囲】

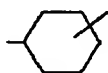
【請求項1】 下記の一般式(化1)：

*【化1】



【式中Mは式(化2)：

【化2】



で表される基、nは0又は任意の正数を示す]で表されるフッ素を含有するエポキシ系化合物、石英粉末及び硬化剤を含むことを特徴とする屈折率整合精密接着剤。

【請求項2】 請求項1に記載の接着剤が、該フッ素を含有するエポキシ系化合物100重量部に対して、フッ素を含有しないエポキシ系化合物0～30重量部、石英粉末50～200重量部、反応性希釈剤0～50重量部及び硬化剤からなることを特徴とする屈折率整合精密接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石英系ガラス同士、光ファイバと石英系光導波路との結合などの光路結合を最適な光学的結合状態で、かつ、極めて精密に接合するのに好適な屈折率整合精密接着剤に関する。石英ガラスと同じ屈折率を有し、かつ、低収縮率と低線膨張率で、特に光部品等の精密部品を組立てるのに好適な屈折率整合精密接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】精密部品の組立ては、当初、信頼性の面から、半田付け、レーザー溶接等の方法が採用されていた。しかし、これらの方法には固定性精度が不十分、高度な技術を必要とする等の欠点があることから、最近、接着剤の使用が増えている。例えば、精密光部品の組立てにおいては、光の通過する部分の直径が10μm以下という極めて細い光軸を合わせ固定・結合する等に使用

するため、ミクロンオーダーの固定精度が必要とされることが多い。①硬化時の収縮率を小さくして、接着固定位置の精度をミクロンオーダーで制御できること、また、②硬化物の線膨張率が金属程度な低線膨張率(～3×10⁻¹/°C)で、温度変化に対する固定位置変動が極めて小さいこと、が要望されていた。従来のエポキシ系ベースレジンを用いた接着剤は、比較的低い収縮率(10%以下)を有しているが、実用上十分な低収縮率(ミクロンオーダーの固定精度が必要とされる場合、2%以下)ではなく、また、線膨張率も大きいという欠点があった。一般的に、低硬化収縮率化と低線膨張率化を図るために、無機系粉末を充てんすることが知られているが、無機系粉末を充てんすると、硬化物の光透過性が低下するという欠点があった。また、屈折率を制御できる透明性良好な光学接着剤が市販されている。光ファイバや石英系導波路などの屈折率と一致できる(屈折率=1.45)市販の光学接着剤は、硬化収縮率4～10%、線膨張率4～10×10⁻¹/°Cと汎用エポキシ並で大きく、各種光学部品の光路部をミクロンの精度で接着結合するのは極めて困難であった。

【0003】

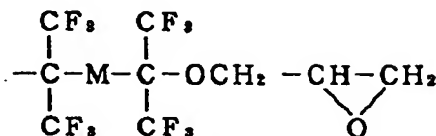
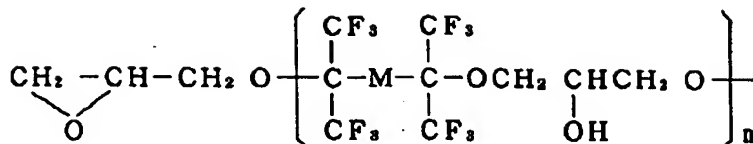
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、石英ガラスと同じ屈折率を有し、かつ、低収縮率と低線膨張率の屈折率整合精密接着剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の屈折率整合精密接着剤に関する発明であって、下記の一般式(化1)：

【0005】

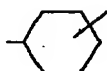
【化1】



【0006】〔式中Mは式（化2）：〕

【0007】

【化2】



【0008】で表される基、 n は0又は任意の正数を示す）で表されるフッ素を含有するエポキシ系化合物、石英粉末及び硬化剤を含むことを特徴とする。なお、本発明で使用するエポキシ系化合物は公知の化合物であり、例えば特開平2-688号公報に記載されている。

【０００９】本発明の屈折率整合精密接着剤は、上記の化学式で示されるフッ素を有するエポキシを主なベースレジンとし、屈折率が１．４４から１．４８の範囲に合せているため、石英ガラスの屈折率と一致させることができる。また、多量の石英系粉末を充てんしても、硬化物の光透過性の低下がなく、屈折率が変化せず、光ファイバや石英ガラスの接合部での光反射を理論的限界値まで小さくできる。また、適度に柔軟性もあり、接着性や耐久接着性などの実用性能に優れている。

【００１０】本発明の屈折率整合精密接着剤は、フッ素を含有するエポキシ系化合物１００重量部に対して、フッ素を含有しないエポキシ系化合物０～３０重量部、石英粉末５０～２００重量部、反応性希釈剤０～５０重量部及び硬化剤からなることが好ましい。

【００１１】本発明における石英粉末充てん剤の添加量としては、ベースレジンのエポキシ系化合物１００重量部に対して、５０～２００重量部が適当である。５０重量部未満では、収縮率や線膨張率が十分に小さくならない。また、２００重量部を超えると、粘度が大きくなり、取扱い難くなる。

【0012】本発明において、石英粉末を充てんする前の組成物として、その硬化物の屈折率は1.44~1.48の範囲にあることが適切である。その範囲外の屈折率の組成物を用いて、石英粉末充てん組成物を作製すると、図1に示すように、光透過性が低下するという問題が有る。なお、図1は石英粉末未充てん硬化物の屈折率（横軸）と石英粉末充てん硬化物の光透過率（%、縦軸）との関係を示すグラフである。また、石英ガラスと

の屈折率整合が不十分となり、光ファイバや石英ガラスとの接着接合部での光反射が大きくなるという問題が発生する。

【0013】本発明におけるフッ素を含有しないエポキシ系化合物としては、汎用のビスフェノールA系エポキシ、ビスフェノールF系エポキシ、ビスフェノールAD型エポキシ、脂環脂防族エポキシ、グリシジルエステル系エポキシ等を使用することができる。

【0014】本発明における石英粉末としては、高純度溶融石英粉末、高純度結晶性石英粉末、合成石英ガラス粉末等を使用できる。なお、適当な表面処理、例えばシラン系カップリング剤処理等を施した石英粉末は、高充填量においても比較的粘度が低くできる。

【0015】本発明における反応性希釈剤としては、各種のモノエポキシドやジエポキシドを使用できる。

【0016】本発明における硬化剤としては、加熱することによりエポキシ基と反応するものであれば何でもよい。例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン、ポリメチレンジアミン、メンセンジアミン等の脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン、あるいはそれらの変性物等のアミン系硬化剤や、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、 Δ^1 -テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチル- Δ^1 -テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチル- Δ^1 -テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、4-(4-メチル-3-ペンテン-1-イル)テトラヒドロ無水フタル酸、マレイン化脂肪酸、ドデセニル無水コハク酸、ビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、アルキルスチレン無水マレイン酸共重合体、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物系硬化剤や、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、

5

2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウムイソシアヌレート、2, 4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン等のイミダゾール系硬化剤、BF₃、-n-ヘキシルアミン、BF₃、-モノエチルアミン、BF₃、-ベンジルアミン、BF₃、-ジエチルアミン、BF₃、-ビペリジン、BF₃、-トリエチルアミン、BF₃、-アニリン、BF₃、-n-ヘキシルアミン、BF₃、-モノエチルアミン、BF₃、-ベンジルアミン、BF₃、-ジエチルアミン、BF₃、-ビペリジン、BF₃、-トリエチルアミン、BF₃、-アニリン、PF₃、-エチルアミン、PF₃、-イソプロピルアミン、PF₃、-ブチルアミン、PF₃、-ラウリルアミン、PF₃、-ベンジルアミン、AsF₅、-ラウリルアミン等のルイス酸-アミン錯体系硬化剤、ジシアンジアミド及びその誘導体、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリルとその誘導体、アミンイミド等の硬化剤が挙げられる。これらの硬化剤は単独で用いてもよいし、これらの混合物として用いてもよい。そして、硬化促進剤として第3級アミン、ホウ酸エステル、ルイス酸、有機金属化合物、有機酸金属塩、イミダゾール等を用いてもよい。

【0017】更に、本発明の熱硬化樹脂に接着性を良くするためにシランカップリング剤を加えることができる。シランカップリング剤の例としては、γ-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-ビス[β-(アミノエチル)]-γ-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン塩酸塩、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロビルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ-アニリノブ

6

ロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド、γ-クロロプロビルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロビルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロビルトリエトキシシラン、γ-イソシアヌルプロビルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0018】なお、本発明において、必要な場合は、可とう性付与剤等も添加することもできる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されない。

【0020】実施例1~3及び比較例1~4

表1及び表2に示した配合成分を用いて、光ファイバ結合用屈折率整合精密接着剤を調整し、光硬化性、接着強度、硬化収縮率、線膨張率、耐水接着性等を評価した。

① ガラス/ガラスの接着強度の評価法：図2にガラス/ガラスの接着強度を測定する装置の全体の断面概略図であり、図中の符号1は圧縮プレート板、2は試料ホルダー、3は接着片である。また、図3は図2に示す装置を用いて接着強度を測定するための試験片を示す図であり、図中の符号4はガラス、5は接着剤である。図3に示したような張り合せ接着片を作製して、図2に示したような試料ホルダーに接着片を入れ、引張り試験機で、毎分5mmの速度で圧縮プレートを圧縮、せん断接着強度を測定した。

【0021】② 硬化収縮率の評価法：硬化前後の密度を測定して、硬化収縮率を算出した。

③ 線膨張率の評価法：熱機械分析装置により測定した。

④ 光透過率の測定法：1mm厚さの効果シートを自動分光硬度計を用いて測定した。測定波長1.3μmである。

⑤ 屈折率の測定法：アッペ屈折率計を用いて25℃で測定した。

得られた結果を表1及び表2に示す。

【0022】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
CHEP	80	80	100
EP-828			
BRL-4221			
BRL-4206	30	30	10
トリエチレン テトラミン	10		
BP-モノ エチルアミン		8	
硬化剤 A			10
コージェラ イト粉末			
石英粉末	190	170	150
硬化条件	室温、24 時間+100 ℃、2時間	120℃、2 時間+150 ℃、5時間	100℃、2 時間
接着強度	>100	>100	50
硬化収縮率	3%	2	<2
線膨張率	3×10^{-5} /℃	2×10^{-5}	3×10^{-5}
硬化物の 光透過率	87%	90	98
硬化物の 屈折率	1.46	1.46	1.46

【0023】

【表2】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
CHEp				
Ep-828	100			50
BRL-4221		100	100	50
BRL-4206	20	20	20	20
トリエチレン テトラミン				10
BPJ-モノ エチルアミン	5	5		
硬化剤 A			10	
コーゼラ イト粉末	150			
石英粉末		160	180	150
硬化条件	120℃、2 時間+150 ℃、5時間	120℃、2 時間+150 ℃、5時間	100℃、2 時間	室温、24 時間+100 ℃、2時間
接着強度	>100	>100	20	>100
硬化収縮率	3%	3	2	4
線膨張率	3×10^{-5} /℃	3×10^{-5}	3×10^{-5}	3×10^{-5}
硬化物の 光透過率	0	0	0	0
硬化物の 屈折率				

【0024】注)

CHEp: シクロヘキサン型フッ素化エポキシ

Ep-828: 油化シェル社製エポキシ

ERL4221、ERL4206: UCC製脂環エポキシ

硬化剤A: エポキシテクノロジー社製Epotek-353ND 40
硬化剤【接着強度】石英ガラス/石英ガラス接着強度、kgf/cm²

【0025】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明による、前記の化学式(化1)で表されるエポキシ系化合物をベースレジンとして、多量の石英粉末充てん剤、反応性希釈剤と硬化剤などを配合した精密接着剤は、石英ガラスとの屈折率整合性に優れ、光透過性、接着性などの実用性能も優れており、かつ、硬化収縮率や線膨張率がアル

ミニウムや半田金属並に小さいという特徴を有する。これらのことから、本発明の屈折率整合精密接着剤を石英系精密光部品における光路結合に適用すると、接着固定位置精度を極めて小さくでき、光透過率の低下が少なく、石英ガラスと屈折率が一致している等優れた光学的結合が形成でき、かつ、実用性能に優れた接着結合部を実現できる。光部品組立の作業性や歩留りを向上でき、経済化に多大に貢献でき、当業界における価値は高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】石英粉末未充てん硬化物の屈折率と石英粉末充てん硬化物の光透過率との関係を示したグラフである。

【図2】ガラス/ガラスの接着強度を測定する装置の全体の断面概略図である。

【図3】図2に示す装置を用いてガラス/ガラスの接着強度を測定するための試験片を示す図である。

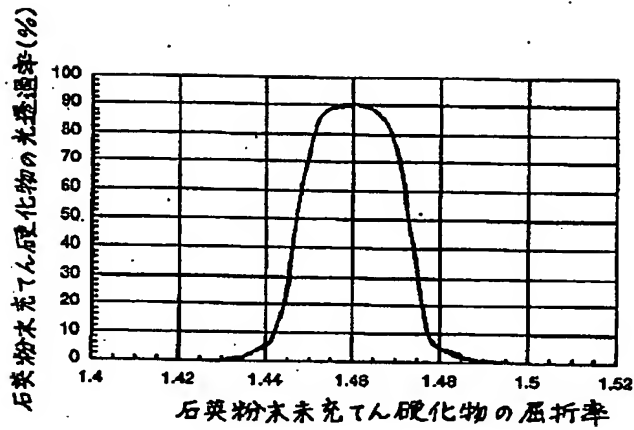
【符号の説明】

11

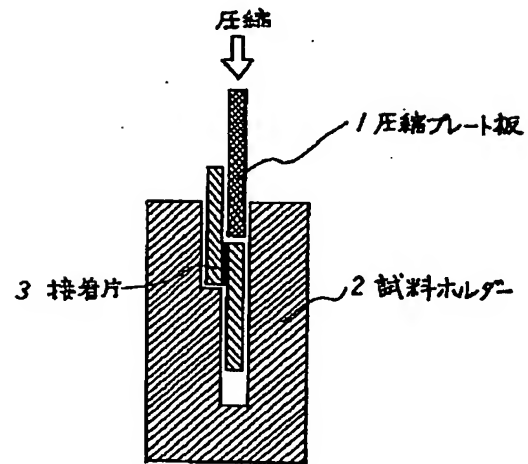
12

1: 圧縮プレート板、2: 試料ホルダー、3: 接着片、* * 4: ガラス、5: 接着剤

【図1】



【図2】



【図3】

